

EPOQUE 2007 - RELEASE 01 (B017P01)
Last connection: 20/06/2007 11*27*11

21/06/2007 11*57*34

***** 19.06.2007 ****

```
*
* The 2 new EPOQUE databases
* TXTCA1 and TXTCAF
* contain the full-text (only the claims)
* of the Canadian published applications
*
```

..FILE / ..INFO / ..HELP

? ..fi cl pat2

Cluster : PAT2

Databases : EPODOC, WPI

Search statement 1

? ..det off

Search statement 1

? /pn de19532626

** SS 1 : Results 2

Search statement 2

? ..li max

1/2 (1/1 EPODOC) - (C) EPODOC / EPO

PN - DE19532626 A1 19960314

NPR - 1

PR - FR19940010998 19940909

AP - DE19951032626 19950904

DT - *

EC - H01M4/02B; H01M4/04; H01M4/04B2; H01M4/04C; H01M4/04N; H01M4/58E2;
H01M10/40B

ECI - H01M4/02B; H01M4/04; H01M4/58E2; H01M10/40B

IC - H01M4/58; H01M4/04; H01M4/60; H01M4/66; H01M10/40

ICAI- H01M4/02; H01M4/04; H01M4/58; H01M4/60; H01M10/40

ICCI- H01M4/02; H01M4/04; H01M4/36; H01M4/58; H01M10/36

IN - YAZAMI RACHID [FR]; DESCHAMPS MARC [FR]; MOREAU MICHEL [FR]

PA - LORRAINE CARBONE [FR]

TI - Carbon/polymer composite for rechargeable lithium battery

AB - The novel feature in a carbon/polymer composite electrode for a rechargeable Li battery and of the type having a polymer shell over the carbon and made ionically conductive by addn. of an Li salt, is that the volatiles content in the carbon is 5-22 (pref. 10-22)%. Claimed prodn. of the electrode is by (a) vacuum drying the carbon in

a protective gas atmos. at at most 600 deg C; (b) making the carbon into a powder of ave. size at most 10 microns; (c) mixing with the polymer and Li salt; and (d) either (i) pressing the mixt. uniaxially or isostatically at above 5MPa to give a compact electrode or (ii) adding a solvent or fluidiser to the mixt. and coating it onto a metal collector. A claimed rechargeable electrochemical Li battery using the above electrode as the negative electrode has a positive electrode made of a lithiated oxide of Co, Ni, Mn and/or V.

TIDE- Kohlenstoff/Polymer-Verbundelektrode für wiederaufladbare elektrochemische Lithiumbatterien

LA - de en

Continue on database WPI : Y / N ?

? Y

2/2 (1/1 WPI) - (C) WPI / Thomson

AN - 1996-152399 [16]

AP - DE19951032626 19950904; FR19940010998 19940909; CA19952156127 19950815; JP19950231650 19950908; US19950525006 19950908

PR - FR19940010998 19940909

TI - Carbon/polymer composite for rechargeable lithium battery - uses carbon material of specified volatiles content

IW - CARBON POLYMER COMPOSITE RECHARGE LITHIUM BATTERY MATERIAL SPECIFIED VOLATILE CONTENT

IN - DESCHAMPS M; MOREAU M; YAZAMI R

PA - (CAOR) LE CARBONE LORRAINE SA

PN - DE19532626 A1 19960314 DW199616

FR2724490 A1 19960315 DW199617

JP8096799 A 19960412 DW199625

CA2156127 A 19960310 DW199626

US5605772 A 19970225 DW199714

PD - 1996-03-10

IC - H01M4/02; H01M4/24; H01M4/26; H01M4/36; H01M4/58; H01M10/40; H01M4/04; H01M4/60; H01M4/66

DC - A18 A85 L03

- X16

AB - The novel feature in a carbon/polymer composite electrode for a rechargeable Li battery and of the type having a polymer shell over the carbon and made ionically conductive by addn. of an Li salt, is that the volatiles content in the carbon is 5-22 (pref. 10-22)%. Claimed prodn. of the electrode is by (a) vacuum drying the carbon in a protective gas atmos. at at most 600[deg] C; (b) making the carbon into a powder of ave. size at most 10 microns; (c) mixing with the polymer and Li salt; and (d) either (i) pressing the mixt. uniaxially or isostatically at above 5MPa to give a compact electrode or (ii) adding a solvent or fluidiser to the mixt. and coating it onto a metal collector. A claimed rechargeable electrochemical Li battery using the above electrode as the negative electrode has a positive electrode made of a lithiated oxide of Co, Ni, Mn and/or V.

- ADVANTAGE :

The battery has a reversible capacity at a charge rate (J) above 1mA/cm2 of more than 1000mAh/g.

Search statement 2

?



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 32 626 A 1**

⑤ Int. Cl.⁸:
H 01 M 4/58
H 01 M 10/40
H 01 M 4/04
H 01 M 4/60
H 01 M 4/68

⑳ Aktenzeichen: 195 32 626.1
㉔ Anmeldetag: 4. 9. 95
㉕ Offenlegungstag: 14. 3. 96

DE 195 32 626 A 1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③④

09.09.94 FR 94 10998

⑦① Anmelder:

Le Carbone Lorraine, Courbevoie, Hauts-de-Seine,
FR

⑦④ Vertreter:

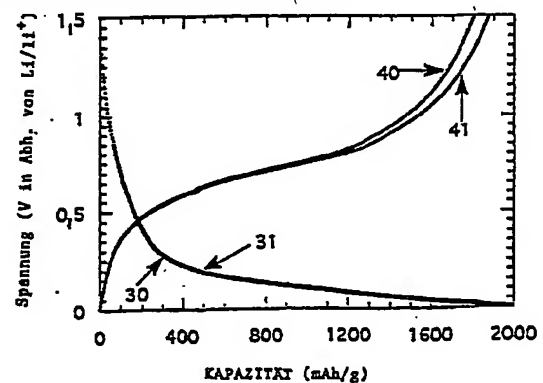
Beetz und Kollegen, 80538 München

⑦② Erfinder:

Yazami, Rachid, Saint Nazaire Les Eymes, FR;
Deschamps, Marc, Belley, FR; Moreau, Michel,
Clichy, FR

⑤④ Kohlenstoff/Polymer-Verbundelektrode für wiederaufladbare elektrochemische Lithiumbatterien

⑤⑦ Die Kohlenstoff/Polymer-Verbundelektrode für wiederaufladbare elektrochemische Lithiumbatterien besteht aus einem Kohlenstoffmaterialpulver und einem umhüllenden Polymer, das durch Zusatz eines Lithiumsalzes und ggf. von Ruß oder Kohlenstoffasern ionisch leitfähig gemacht wurde. Sie ist dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenstoffmaterial einen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen von 5 bis 22% aufweist. Das Kohlenstoffmaterial ist vorzugsweise ein Rohkoks oder ein Halbkoks. Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kohlenstoff/Polymer-Verbundelektrode angegeben. Gegenstand der Erfindung ist darüber hinaus eine Batterie, die die erfindungsgemäße Kohlenstoff/Polymer-Verbundelektrode enthält.



DE 195 32 626 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 01.98 503 091/594

11/32

Beschreibung

Technisches Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der wiederaufladbaren elektrochemischen Lithiumbatterien und betrifft insbesondere die negative Elektrode dieser Produkte.

Stand der Technik

Wiederaufladbare elektrochemische Batterien (Sekundärbatterien, -elemente oder -zellen) auf der Basis von Alkalimetallen, insbesondere auf Lithiumbasis, sind aufgrund ihrer hohen elektrischen Energiedichte (oder Ladungsdichte) und der mit ihnen möglichen Verringerung des Gewichts von großer Bedeutung.

Zur Herstellung dieser Batterien wurden in der Praxis lange Zeit eine negative Elektrode aus metallischem Lithium, ein flüssiger organischer Elektrolyt und eine positive Elektrode, in die Lithiumatome eingelagert werden können, zusammengebaut. Das metallische Lithium sorgt für eine sehr hohe Ladungsdichte und ermöglicht eine sehr schnelle Entladung und Aufladung der Batterie.

Die auf diese Weise hergestellten Batterien weisen aber mehrere Nachteile auf. Einerseits können die flüssigen Elektrolyte, die chemisch sehr reaktiv sind, aus der Batterie herausfließen, was Korrosions- und Verschmutzungsprobleme mit sich bringt. Metallisches Lithium reduziert andererseits den Elektrolyten und verschlechtert sich bei der Wiederaufladung, wodurch die reversible Kapazität der Batterie deutlich verringert wird.

Zur Behebung dieser Nachteile wurde einerseits vorgeschlagen, einen festen Elektrolyten auf Polymerbasis, der eine große Ionenleitfähigkeit bei Umgebungstemperatur aufweist, zu verwenden (M. Alamgir und K. M. Abraham in "Lithium Batteries", herausgegeben von G. Pistoia, Kapitel 3, 1994), und andererseits wurde vorgeschlagen, die negative Elektrode aus metallischem Lithium durch eine Elektrode auf Graphitbasis mit intercaliertem Lithium zu ersetzen (R. Yazami und Ph. Touzain, J. Power Sources 9, 1983, S. 365). Letztere Idee wurde weiterentwickelt und nach dem Stand der Technik werden Kohlenstoff/Polymer-Verbundelektroden hergestellt, die aus einem agglomerierten graphitierten Kohlenstoffpulver bestehen, das von einem Polymer umhüllt oder ummantelt ist, das durch Zusatz eines Lithiumsalzes ionisch leitfähig gemacht wurde.

Die Leistungsfähigkeit von Elektroden wird mit Hilfe praxisnaher Parameter ermittelt, die unter Bedingungen gemessen werden, die mit den Gebrauchsbelastungen vergleichbar sind. Dies gilt insbesondere für die Ladungsdichte, die als spezifische reversible Kapazität Q_r (mAh/g) oder als flächenbezogene reversible Kapazität Q_f (mAh/cm²) angegeben wird, d. h. die elektrische Ladungsmenge pro Masse- oder Flächeneinheit des aktiven Materials, die die Elektrode bei der Entladung liefern kann. Die spezifischen oder flächenbezogenen reversiblen Kapazitäten werden im allgemeinen bei einer Entladegeschwindigkeit J von mehr als 1 mA/cm² ermittelt, was den üblichen Anwendungsbedingungen entspricht.

Für die Verwendung in sog. Raumbatterien (wie z. B. Autobatterien in flüssigem Elektrolytmedium) wird eine möglichst große spezifische reversible Kapazität angestrebt, während für die Anwendung in sog. Flachbatterien (wie z. B. Batterien mit Polymerelektrolyt) eher angestrebt wird, die flächenbezogene reversible Kapazität auf ein Maximum einzustellen.

Mit einer metallischen Lithiumelektrode wird bei der praktischen Anwendung eine spezifische reversible Kapazität in der Größenordnung von 1000 mAh/g und eine flächenbezogene reversible Kapazität von 0,5 bis 1,5 mAh/cm² für Stromdichten in der Größenordnung von einem mA/cm² beobachtet. Diese reversiblen Kapazitäten sind gering, wenn man sie mit den theoretischen Werten vergleicht. Dies hängt damit zusammen, daß bei der praktischen Verwendung nur eine dünne Schicht an der Oberfläche der Lithiumelektrode (etwa 5 µm) ausgenutzt wird. Die Kohlenstoff/Polymer-Verbundelektroden weisen dagegen diesen Nachteil nicht auf, da bei ihnen das Volumen mehr genutzt wird. Gleichwohl übersteigen die in der Praxis erhaltenen reversiblen Kapazitäten kaum 325 mAh/g für den spezifischen Wert und 0,5 mAh/cm² für den flächenbezogenen Wert unter der Betriebsbedingung $K/10$, d. h. bei einem Entladestrom, der der Entladung einer Elektrode aus einem Kohlenstoffmaterial, das eine der Formel LiC_6 entsprechende Menge Lithium enthält, in 10 h entspricht, was dem theoretischen Fall von Graphit entspricht (R. Yazami, K. Zaghib und M. Deschamps, Molecular Crystals and Liquid Crystals, Bd. 245, 1994, S. 165–170).

Die Anmelderin hat sich die Aufgabe gestellt, eine Kohlenstoff/Polymer-Verbundelektrode herzustellen, deren reversible Kapazität bei einer Entladegeschwindigkeit J von mehr als 1 mA/cm² größer als 1000 mAh/g bzw. 1,5 mAh/cm² ist.

Die Aufgabe wird anspruchsgemäß gelöst. Die abhängigen Ansprüche betreffen vorteilhafte Ausführungsformen.

Beschreibung der Erfindung

Erster Erfindungsgegenstand ist eine Kohlenstoff/Polymer-Verbundelektrode für wiederaufladbare elektrochemische Lithiumbatterien, die ein Kohlenstoffmaterialpulver und ein das Pulver umhüllendes Polymer umfaßt, das durch Zusatz eines Lithiumsalzes ionisch leitfähig gemacht wurde; sie ist dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt des Kohlenstoffmaterials an flüchtigen Bestandteilen im Bereich von 5 bis 22%, vorzugsweise 10 bis 22%, liegt.

Der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen kann thermogravimetrisch oder kalorimetrisch (ATG) gemäß der Prüfmethode der Norm ASTM D3175-89a (entspricht der Norm NF-ISO-9406) bestimmt werden.

Wie die weiter unten angegebenen Beispiele bestätigen, werden die angestrebten reversiblen Kapazitäten nicht erreicht, wenn der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen unter 5% liegt. Andererseits ist ein Gehalt an flüchtigen Bestandteilen über 22% nicht mit den thermischen Stabilitätskriterien vereinbar, die durch die Verwendung auferlegt werden. Ein Gehalt an flüchtigen Bestandteilen im Bereich von 10 bis 22% führt zu den höchsten reversiblen Restkapazitäten.

Bei dem Kohlenstoffmaterial handelt es sich vorzugsweise um einen Rohkoks oder einen Halbkoks.

Die mittlere Korngröße des Pulvers aus dem erfindungsgemäßen Kohlenstoffmaterial beträgt vorzugsweise höchstens 10 µm.

Das Kohlenstoffmaterial kann vorlithiiert sein, d. h. chemisch vor der Herstellung der Elektrode lithiiert sein.

Das umhüllende -Polymer wird vorzugsweise unter den üblicherweise zur Herstellung von Kohlenstoff/Polymer-Verbundelektroden verwendeten Produkten ausgewählt; vorzugsweise werden Polyvinylidenfluoride (PVDF), Polyethylen (PE), Ethylenpolyoxide (POE) und Polytetrafluorethylene (PTFE) verwendet.

Das Lithiumsalz wird unter den üblicherweise zur Herstellung von Kohlenstoff/Polymer-Verbundelektroden verwendeten Lithiumsalzen ausgewählt, wobei das Anion vorzugsweise peroxidiert (wie in LiClO_4) oder perfluoriert (wie in $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$, mit $n = 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6) ist.

Nach einer erfindungsgemäßen Variante enthält die Kohlenstoff/Polymer-Verbundelektrode neben dem Kohlenstoffmaterialpulver und dem umhüllenden Polymer, das durch Zusatz eines Lithiumsalzes ionisch leitfähig gemacht wurde, Ruß oder Kohlenstoffasern zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit der Elektrode. Der Hauptvorteil der erfindungsgemäßen Kohlenstoff/Polymer-Verbundelektrode besteht darin, daß mit Hilfe von leicht zugänglichen Kohlenstoffmaterialien reversible Kapazitäten erhalten werden können, die deutlich größer sind als die bekannten Kapazitäten.

Ferner ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kohlenstoff/Polymer-Verbundelektrode Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Nach dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren wird das Kohlenstoffmaterial im Vakuum oder unter einer Schutzgas- oder Neutralgasatmosphäre, die beispielsweise aus einem Edelgas besteht, bei einer Temperatur getrocknet, die 600°C nicht übersteigt, wonach das Material so weit zerkleinert wird, daß man eine mittlere Korngröße von höchstens 10 µm erhält. Das so erhaltene Pulver wird anschließend innig mit einem für die Umhüllung vorgesehenen Polymer und einem Lithiumsalz, durch das das Polymer ionisch leitfähig gemacht wird, vermischt. Das so erhaltene Gemisch wird als Vorläufer der Kohlenstoff/Polymer-Verbundelektrode bezeichnet.

Wenn die Elektrode für Raumbatterien vorgesehen ist, wird der Vorläufer unter uniaxialem oder isostatischem Druck von mehr als 5 MPa unter Erzeugung einer kompakten Elektrode verdichtet.

Wenn die Elektrode für Flachbatterien bestimmt ist, wird der Vorläufer mit einem Lösungs- und Fluidisierungsmittel, wie z. B. Acetonitril, zusammengebracht und anschließend auf der Oberfläche eines metallischen Kollektors, wie z. B. einer Platte aus Nickel oder nichtrostendem Stahl, gegossen. Die so erhaltene Elektrode/Kollektor-Einheit wird schließlich bei Umgebungstemperatur und in einer trockenen Atmosphäre getrocknet und/oder unter Grobvakuum vor dem Zusammenbau der Batterie entgast.

Nach einer Variante des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens wird die Elektrode/Kollektor-Einheit vor dem Einbau in die Batterie bei einem Druck von mehr als 5 MPa, der uniaxial und senkrecht zur Fläche des Bauteils aus der Elektrode und dem Kollektor ausgeübt wird, verdichtet und/oder während der Verdichtung auf eine Temperatur unter 180°C erwärmt.

Nach einer weiteren Variante des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens wird das Kohlenstoffmaterialpulver einer Vorlithierungsbehandlung unterzogen, bevor es mit dem umhüllenden Polymer und dem Lithiumsalz vermischt wird.

Nach einer weiteren Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Kohlenstoff/Polymer-Verbundelektrode vor dem Einbau in die Batterie einer chemischen Lithierungsbehandlung unterzogen.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kohlenstoff/Polymer-Verbundelektrode besteht darin, daß der Gehalt des Kohlenstoffmaterials an flüchtigen Bestandteilen und demzufolge die reversible Kapazität bei Durchführung des Verfahrens erhalten bleibt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die wiederaufladbare elektrochemische Lithiumbatterie, die eine negative Elektrode, eine positive Elektrode und einen Elektrolyten umfaßt. Bei der negativen Elektrode handelt es sich um eine Kohlenstoff/Polymer-Verbundelektrode gemäß dem ersten Gegenstand der Erfindung. Die positive Elektrode ist vorzugsweise eine Elektrode auf der Basis von Übergangsmetalloxiden, die ausgewählt sind unter lithiierten Oxiden von Kobalt, wie z. B. LiCoO_2 , von Nickel, wie z. B. LiNiO_2 , von Mangan, wie z. B. Li_xMnO_2 , und von Vanadium, wie z. B. Li_yVO_x , sowie Gemischen dieser Oxide. Der Elektrolyt ist ein flüssiges, nichtwäßriges Lösungsmittel, ein Polymer in Gelform oder ein festes Polymer, wobei der jeweilige Elektrolyt durch Zusatz eines Lithiumsalzes ionisch leitfähig gemacht ist. Das flüssige, nicht wäßrige Lösungsmittel ist vorzugsweise ein Gemisch von Ethern und/oder Estern, wobei die Ester unter geradkettigen und ringförmigen Carbonaten ausgewählt sind. Das Polymer ist vorzugsweise unter Polyethern, Polyestern, Polymethoxyethoxyphosphazenen (MEEP) und Polydialkylsiloxanen ausgewählt. Das Gel enthält vorzugsweise ein Polyacrylnitril (PAN) und ein Ethylencarbonat und/oder ein Propylencarbonat.

Nach einer Variante der Erfindung wird die zusammengebaute elektrochemische Batterie einer Aktivierungsbehandlung unterzogen, bei der die Batterie auf eine Temperatur über Umgebungstemperatur erwärmt wird, die aber vorzugsweise unter 180°C liegt. Dieses Erwärmen erfolgt ggf. unter Druckeinwirkung. Temperaturen über 180°C verändern oder verschlechtern die Eigenschaften des Polymers, da es bei diesen Temperaturen sehr flüssig wird, was insbesondere zu Problemen mit Kurzschlüssen führen kann. Der Druck, der vorzugsweise größer als 5 MPa ist, kann uniaxial oder isostatisch ausgeübt werden.

Beschreibung der Figuren

Fig. 1 entspricht den Beispielen 1 und 3. Die Kurven 20, 21, 22 und 10, 11, 12 zeigen die Aufladung bzw. Entladung in den Versuchen A, G, F.

Fig. 2 entspricht Beispiel 4. Die Kurven 40, 41 und 30, 31 zeigen die Aufladung bzw. Entladung in den Versuchen A und H.

Beispiele

Beispiel 1

Die folgenden Bestandteile wurden in den angegebenen Anteilen (Gewichtsanteile) zusammengegeben: 60% Rohkoks, 10% Ruß und 30% umhüllendes Polymer.

Der Gehalt des verwendeten Rohkoks an flüchtigen Bestandteilen betrug 22%. Der Rohkoks wurde so zerkleinert, daß ein Pulver mit einer mittleren Korngröße von 4 µm erhalten wurde, wonach er unter Grobvakuum eine Stunde bei 300°C entgast wurde.

Als umhüllendes Polymer wurde ein POE mit einer mittleren Molekülmasse von 300.000 verwendet, das durch Beimischen von LiClO₄ in einem Anteil entsprechend der Formel (POE)₆LiClO₄ ionisch leitfähig gemacht worden war.

Anschließend wurde durch inniges Vermischen des Pulvers aus Rohkoks, des Rußes und des ionisch leitfähigen umhüllenden Polymers der Vorläufer erzeugt.

Zur Erzeugung der Elektrode/Kollektor-Einheit wurde der Vorläufer in Acetonitril suspendiert und anschließend gleichmäßig auf eine Platte aus nichtrostendem Stahl mit Durchmesser 60 mm (Kollektor) aufgebracht. Diese Elektrode/Kollektor-Einheit wurde schließlich 20 min bei Umgebungstemperatur getrocknet und dann 4 h im Grobvakuum entgast. Die Enddicke der Kohlenstoff/Polymer-Verbundelektrode auf dem Kollektor betrug etwa 20 µm. Die Elektrode/Kollektor-Einheit wurde anschließend bei Umgebungstemperatur unter einem uniaxialen Druck von 200 MPa zusammengepreßt.

Für die Messungen wurde die Kohlenstoff/Polymer-Verbundelektrode nach herkömmlichen Techniken zu einer Knopfbatterie durch übereinanderstapeln der drei Grundelemente, nämlich der Elektrode/Kollektor-Einheit des Elektrolyts und einer aus metallischem Lithium bestehenden Gegenelektrode zusammengebaut, was die Bestimmung der Eigenschaften der Kohlenstoff/Polymer-Verbundelektrode ohne größeren Einfluß der Gegenelektrode ermöglichte. Der Elektrolyt bestand aus POE mit einem Zusatz an LiClO₄. Alle Schritte beim Zusammenbau der Batterie wurden in einer Glove-Box unter Argon durchgeführt. Schließlich wurde die Knopfbatterie 20 min bei 100°C unter einem uniaxialen Druck von 20 MPa gehalten.

Die Auflade/Entladezyklen wurden bei einer Temperatur von 100°C durchgeführt (um den Ohmschen Spannungsabfall im POE zu vermindern) in galvanostatischem Bereich zwischen zwei Grenzspannungswerten von 5 mV (Ende der Entladung) und 1,5 V (Ende der Aufladung) durchgeführt. Die Entladung wurde in vier verschiedenen Betriebszuständen durchgeführt, nach der eingeführten Nomenklatur bei K/20 (Versuch A), K/5 (Versuch B), K/2 (Versuch C) und K/1 (Versuch D). Diese Entladebedingungen entsprechen Entladegeschwindigkeiten von 0,22, 0,87, 2,18 bzw. 4,36 mA/cm².

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle I

Versuch	J (mA/cm ²)	Q _r (mAh/g)	Q _f (mAh/cm ²)
A (K/20)	0,22	1807	2,70
B (K/5)	0,87	1644	2,46
C (K/2)	2,18	1190	1,78
D (K/1)	4,36	873	1,31

Diese Ergebnisse zeigen, daß die reversiblen spezifischen Kapazitäten deutlich größer sind als 325 mAh/g und daß für eine Entladestromdichte von mehr als 1 mA/cm² die Kapazitätswerte sehr hoch sind. Bei solchen Stromdichten kann der spezifische Wert größer als 1000 mAh/g und der flächenbezogene Wert größer als 1,5 mAh/cm² sein.

Versuche, die ohne uniaxiales Zusammenpressen der Elektrode/Kollektor-Einheit vor der Herstellung der Batterie durchgeführt wurden, ergaben Ergebnisse, die 15% unter den in Tabelle angegebenen Ergebnissen lagen. Die Werte bleiben demnach sehr hoch, bestätigen aber die vorteilhafte Wirkung des Drucks.

Beispiel 2

Die Knopfbatterie wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 und unter Verwendung der gleichen Bestandteile hergestellt mit dem Unterschied, daß das Kohlenstoffmaterial nun ein Halbkoks war, dessen gemessener Gehalt an flüchtigen Bestandteilen 13% betrug.

Bei den Messungen wurde in gleicher Weise verfahren, wobei aber nur bei einer Entladegeschwindigkeit, nämlich dem Betriebszustand K/5, gemessen wurde.

Die in diesem Fall (Versuch E) gemessene reversible Kapazität betrug für den spezifischen Wert 1340 mAh/g und für den flächenbezogenen Wert 2,0 mAh/cm².

Beispiel 3

Um das Leistungsvermögen der erfindungsgemäßen Elektrode mit dem Stand der Technik vergleichen zu können, wurden Versuche mit Kohlenstoffmaterialien durchgeführt, deren Gehalt an flüchtigen Bestandteilen unter 5% lag.

Hierfür wurden Knopfbatterien in gleicher Weise wie in Beispiel 1 und mit den gleichen Bestandteilen hergestellt mit dem Unterschied, daß das Kohlenstoffmaterial entweder ein graphitierter Kohlenstoff (Versuch F) oder ein Rohkoks war, der 60 min bei 1000°C thermisch behandelt worden war (Versuch G).

Die Messungen wurden nach dem gleichen Verfahren, aber nur bei einer einzigen Entladegeschwindigkeit, nämlich dem Betriebszustand K/20, durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengefaßt. T% ist der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen.

Tabelle II

Versuch	T % (%)	J (mA/cm ²)	Q _r (mAh/g)	Q _f (mAh/cm ²)
A	22	0,22	1807	2,70
F	0,5	0,22	270	0,41
G	1,0	0,22	431	0,65

Beispiel 4

Zur Verdeutlichung der Wirkung der chemischen Lithiierung auf die Faraday-Ausbeute des ersten Zyklus und die reversible Kapazität der Kohlenstoff/Polymer-Verbundelektrode wurde eine Probe Rohkoks zuvor im Vakuum bei 300°C entgast und anschließend mit einer molaren Lösung von Naphtalin-Lithium in Tetrahydrofuran (THF) behandelt. Nach einwöchiger Behandlung des Koks mit dieser Lösung wurde das Pulver mehrfach mit THF gewaschen, anschließend bei 100°C getrocknet und unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 verwendet. Die elektrochemischen Tests wurden für einen einzigen Betriebszustand, nämlich bei K/20 (Versuch H) durchgeführt. Tabelle III zeigt die Ergebnisse, worin R₁ der Faraday-Ausbeute des ersten Zyklus (Aufladung und Entladung) entspricht.

Die Ergebnisse zeigen, daß durch die Vorlithiierung die Faraday-Ausbeute des ersten Zyklus vergrößert und Q_r und Q_f erhöht wurden.

Tabelle III

Versuch	R ₁ (%)	J (mA/cm ²)	Q _r (mAh/g)	Q _f (mAh/cm ²)
A	72	0,22	1807	2,70
H	94	0,22	1880	2,81

Patentansprüche

1. Kohlenstoff/Polymer-Verbundelektrode für eine wiederaufladbare Lithiumbatterie, die ein Kohlenstoffmaterial und ein umhüllendes Polymer umfaßt, das durch den Zusatz eines Lithiumsalzes ionisch leitfähig gemacht wurde, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt des Kohlenstoffmaterials an flüchtigen Bestandteilen 5 bis 22% beträgt.

2. Elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen bei 10 bis 22% liegt.
3. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenstoffmaterial ein Halbkoks ist.
- 5 4. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenstoffmaterial ein Rohkoks ist.
5. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenstoffmaterialpulver eine mittlere Korngröße von höchstens 10 µm hat.
6. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenstoffmaterial vorlithiiert ist.
- 10 7. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode neben dem Kohlenstoffmaterial und dem umhüllenden Polymer, das durch Zusatz eines Lithiumsalzes ionisch leitfähig gemacht wurde, auch Ruß oder Kohlenstoffasern enthält.
8. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das umhüllende Polymer ein Polyvinylidenfluorid (PVDF), ein Polyoxyethylen (POE), ein Polyethylen (PE) oder ein Polytetrafluorethylen (PTFE) ist.
- 15 9. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Anion des Lithiumsalzes peroxidiert (wie z. B. LiClO_4) oder perfluoriert (wie z. B. $\text{LiCnF}_{2n+1}\text{SO}_3$, mit $n = 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6) ist.
10. Verfahren zur Herstellung einer Kohlenstoff/Polymer-Verbundelektrode, die für Raumbatterien vorgesehen ist, nach einem der Ansprüche 1 bis 9, das folgende Schritte umfaßt:
 - Trocknen des Kohlenstoffmaterials im Vakuum oder unter einer Schutzgasatmosphäre bei einer Temperatur von höchstens 600°C,
 - Zerkleinern des Kohlenstoffmaterials unter Erzeugung eines Pulvers mit einer mittleren Korngröße von höchstens 10 µm,
 - 25 — Vermischen des zerkleinerten Materials mit dem umhüllenden Polymer und einem Lithiumsalz, und
 - Zusammenpressen des erhaltenen Gemischs bei einem uniaxialen oder isostatischen Druck von mehr als 5 MPa unter Erzeugung einer kompakten Elektrode.
11. Verfahren zur Herstellung einer Kohlenstoff/Polymer-Verbundelektrode, die für Flachbatterien vorgesehen ist, nach einem der Ansprüche 1 bis 9, das folgende Schritte umfaßt:
 - 30 — Trocknen des Kohlenstoffmaterials im Vakuum oder unter einer Schutzgasatmosphäre bei einer Temperatur von höchstens 600°C,
 - Zerkleinern des Kohlenstoffmaterials unter Erzeugung eines Pulvers mit einer mittleren Korngröße von höchstens 10 µm,
 - Vermischen des zerkleinerten Materials mit dem umhüllenden Polymer und einem Lithiumsalz,
 - 35 — Zusammenbringen mit einem Lösungs- und Fluidisierungsmittel und
 - Aufbringen des so erhaltenen Gemischs auf die Oberfläche eines metallischen Kollektors unter Erzeugung einer Elektrode/Kollektor-Einheit.
12. Herstellungsverfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungs- und Fluidisierungsmittel Acetonitril ist.
- 40 13. Herstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode/Kollektor-Einheit bei Umgebungstemperatur in trockener Atmosphäre getrocknet und/oder unter Grobvakuum entgast wird bevor sie in eine Batterie eingebaut wird.
14. Herstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode/Kollektor-Einheit vor dem Einbau in die Batterie unter uniaxialen Druck, der senkrecht zur Ebene der Einheit ausgeübt wird, zusammengepreßt und/oder auf eine Temperatur unter 180°C erwärmt wird.
- 45 15. Herstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenstoffmaterial einer Vorlithierungsbehandlung unterzogen wird, bevor es mit dem umhüllenden Polymer und dem Lithiumsalz vermischt wird.
16. Herstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode einer chemischen Lithierungsbehandlung unterzogen wird, bevor sie in die Batterie eingebaut wird.
- 50 17. Wiederaufladbare elektrochemische Lithiumbatterie, die einen Elektrolyten, eine negative Elektrode und eine positive Elektrode auf der Basis von Übergangsmetalloxiden umfaßt, die unter lithiierten Oxiden von Kobalt, Nickel, Mangan und/oder Vanadium und ihren Gemischen ausgewählt sind, dadurch gekennzeichnet, daß die negative Elektrode eine Kohlenstoff/Polymer-Verbundelektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 9 ist.
- 55 18. Batterie nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt ein flüssiges, nicht wäbriges Lösungsmittel ist, das durch Zusatz eines Lithiumsalzes leitfähig gemacht wurde.
19. Batterie nach den Ansprüchen 17 und 18, dadurch gekennzeichnet, daß das nicht wäbrige Lösungsmittel aus einem Gemisch von Ethern und/oder Estern zusammengesetzt ist, wobei die Ester unter geradkettigen und ringförmigen Carbonaten ausgewählt sind.
- 60 20. Batterie nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt ein festes Polymer ist, das durch Zusatz eines Lithiumsalzes leitfähig gemacht wurde.
21. batterie nach den Ansprüchen 17 und 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Polyether, ein Polyester, ein Polymethoxyethoxyphosphazen (MEEP) oder ein Polydialkylsiloxan ist.
- 65 22. batterie nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt ein Polymer in Gelform ist, das durch Zusatz eines Lithiumsalzes leitfähig gemacht wurde.
23. batterie nach den Ansprüchen 17 und 22, dadurch gekennzeichnet, daß das Gel ein Polyacrylnitril (PAN) und ein Ethylencarbonat und/oder ein Propylencarbonat enthält.

24. Behandlung zur Aktivierung einer Batterie nach einem der Ansprüche 17 bis 23, bei der die Batterie nach ihrem Zusammenbau auf eine Temperatur unter 180°C erwärmt wird.
25. Aktivierungsbehandlung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Batterie außerdem einem isostatischen oder uniaxialen Druck von mehr als 5 MPa ausgesetzt wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

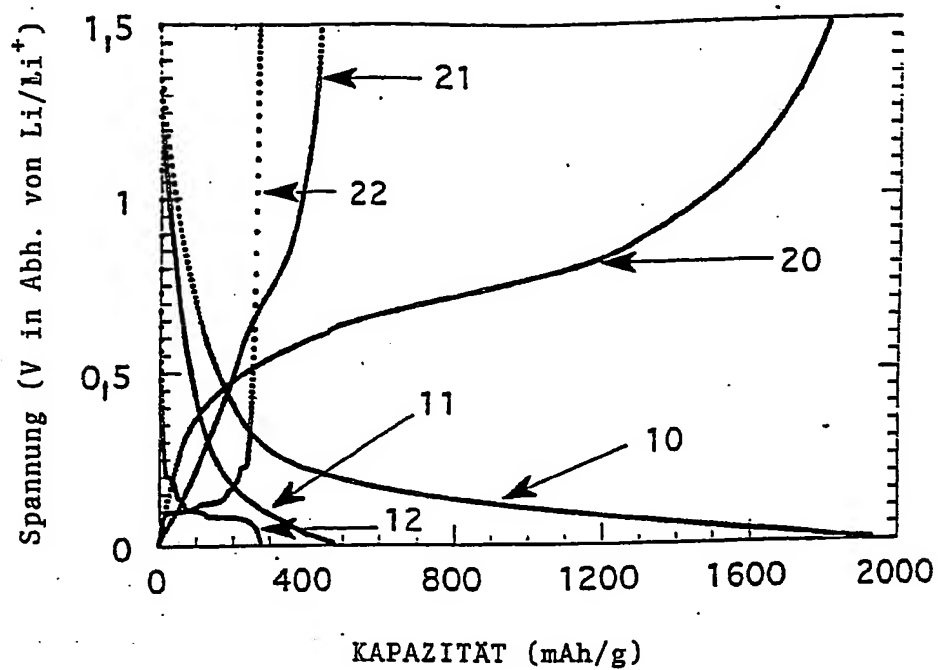


FIG. 1

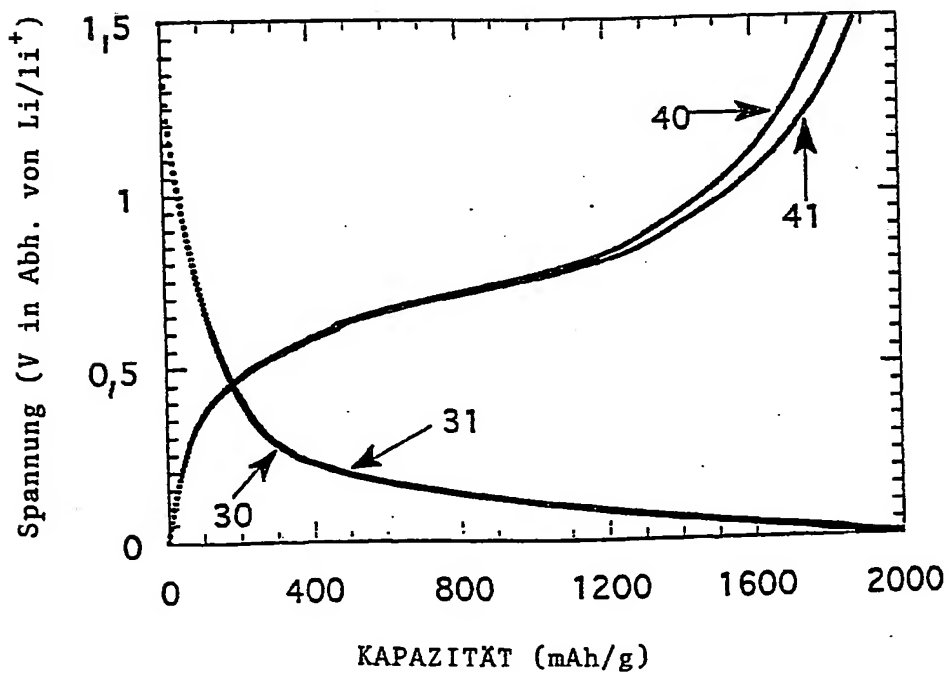


FIG. 2